
نادي النجاح
كلية العلوم
success club

POLYCOPIÉ

de

Cours de Chimie Minérale Descriptive

Faculté des Sciences
Université Chouaïb Doukkali

INTRODUCTION

Rappels et généralités

I - Configuration électronique des éléments chimiques

Elle obéit à 4 règles :

- Principe de stabilité
- Principe d'exclusion (Pauli)
- Règle de Klechkowski
- Règle de Hund

Orbitales atomiques : $\Psi_{n,l,m}$ s = $\pm$ ½ $0 < n \leq 7$

$\ell=0$	$\ell=1$	$\ell=2$	$\ell=3$
ns	np	nd	nf
1 OA	3 OA	5 OA	7 OA

m prend 2l + 1 valeurs

II – La classification périodique (Mendeleïev)

II – 1 / Familles chimiques et périodes

18 colonnes : Eléments de même configuration électronique de la couche de valence
Familles ou groupes chimiques

7 lignes → périodes (même valeur du nb quantique principal n)

II – 2/ Blocs

ils sont au nombre de 4

- Bloc s : ns en cours de remplissage
  Alcalins ns alcalino-terreux ns^2 hydrogène $1s^1$
- Bloc p : ss-couche np en cours de remplissage
  $ns^2\ np^5$ halogènes
  $ns^2\ np^6$ gaz rares (inertes)
-
- Bloc d : ss – couche (n-1) d, en cours de remplissage
  éléments de transition (métaux)
- Bloc f : ss- couche (n-2) f en cours de remplissage
  terres rares
  4f : lanthanides 5 f : actinides

III – Caractéristiques des éléments chimiques

III- 1/ Rayon (atomique, ionique, covalent)

Il diminue de gauche à droite le long d'une période.

Il augmente du haut vers le bas dans une colonne.

III- 2 / Energie d'ionisation (potentiel d'ionisation)

C'est l'énergie nécessaire à l'extraction d'un électron d'un atome à l'état gazeux :

$$M_g \rightarrow M^+_g + e^-$$

Elle augmente de gauche à droite et de bas en haut.

III – 3 / Affinité électronique

C'est l'énergie dégagée lorsqu'un électron est capté par atome à l'état gazeux

$$A_g + e^- \rightarrow A_g \qquad -\Delta H = AE$$

III – 4 / Electronégativité

C'est la tendance que possède un atome à attirer un électron lorsqu'il est engagé dans une liaison

Pauling $\chi_F = 4$ $\chi_{Cs} = 0,9$

Chapitre I : Les éléments du bloc s

I / L'hydrogène

I.1 / Colonne 1 du tableau périodique

$_1H$ 1 s^1 Il existe les composés
HCl, HNO_3 comme Na Cl, KNO_3
Il se combine avec tous les éléments à l'exception des gaz rares.

I.2 / Composés de l'hydrogène

I.2.1/ Les hydrures

Nom donné à tous les composés de l'hydrogène

→ composés du carbone = hydrates de carbone

On définit même la valence d'un atome par le nombre d'atomes H auxquels i est lié.

3 états d'oxydation possibles :

$1s^0$	H^+	DO : + 1
$1s^1$	H	DO : 0
$1s^2$	H^-	DO : -1

I.2.2/ Alliages

Avec les métaux / Sc, Ti, Cr, Ni, Pd
Comportement analogue à des alliages de deux métaux.

I.2.3/ Colonne 17

NaH CaH_2

NaF Ca Cl_2

Composés covalents avec les non métaux :
H_2O, CH_4, NH_3

I-3/ Propriétés de l'hydrogène : 3 isotopes

I-3-1/ H_2

-Gaz à température ambiante et Patm / O_2 ,N_2 incolore inodore D= D air/14
- Sous très haute pression, il possède les propriétés d'un métal (tout H_2 présent dans la planète Jupiter est sous forme métallique).

I-3-2/ Caractéristiques chimiques

EI_1 = 1312 KJ /mole
Cs : 376 KJ/mole F : 2372KJ/mole
$\chi \approx 2$ Cs : 0,9 F : 4

Oxydé / éléments plus électronégatifs : $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$
Réduit / éléments moins électronégatifs : $2Na + H_2 \rightarrow 2NaH$

I-3-3 /Préparation

-Réaction d'un métal actif avec de l'eau :

$$2Na\ sol + 2H_2O\ell \rightarrow 2Na^+aq + 2OH^-aq + H_2\ g$$

-Réaction d'un métal moins actif avec un acide fort

$$Zn\ sol + 2HC\ell\ aq \rightarrow Zn^{2+}aq + 2C\ell^-aq + H_2\ g$$

-Réaction d'un hydrure de m étal ionique avec l'eau :

$$NaH(s) + H_2O(\ell) \rightarrow Na^+aq + 2OH^-aq + H_2(g)$$

-Décomposition de H_2O par électrolyse :

$$2H_2O(\ell) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$$

Rayon covalent : 0,037l nm→ liaison covalente forte
→Enthalpie de dissociation de la liaison H–H : 435 KJ /mole

Une fraction : $H_2(g)$ →étincelle 2 H_g très réactifs

Ils réagissent avec H_2O, le dégagement énergétique catalyse la suite de la dissociation → risque d'explosion (flamme)

II Les alcalins

II.1 Abondance

Sodium Na 2,27 % 6ième
Potassium K 1,87% 7ième
Autres éléments : ppm

II.2 Propriétés :

II.2.1 / Propriétés physiques

- Rayon : ce sont les plus gros éléments de leur période

- E.I : Elle diminue du haut vers le bas → caractère réducteur de plus en plus important.

- Electronégativité la moins importante du T.P→ électropositifs

- Points de fusion très faibles et diminuent de Li ā Cs
  181 20° C

- Densité : d<1, Ils flottent sur l'eau et Li même sur le pétrole

- Effet photo-électrique : Ils émettent des électrons sous l'effet d'une énergie lumineuse suffisante :
  - Cs et K → Cellules photoélectriques

  Li de plus en plus utilisé pour des batteries (piles au lithium)

  → identification en spectroscopie de flamme coloration caractéristique)

-Ions monovalents : diamagnétiques et incolores
(sauf si l'anion est coloré : CrO_4^{2-} , MnO_4^-)

-La conductivité des solutions à concentration égale/$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$
Li^+ plus hydraté que Cs^+, sels de Li^+ et Na^+ hydratés
Sels de K^+ peu Rb^+ et Cs^+

-Indice de coordination : NaCl : [6.6] Cs Cl :[8,8]

II-2 -2/ Propriétés chimiques

Minerais : aluminosilicates et halogènes (NaCl)
Configuration ns^1 : très réactifs
Métaux monovalents, malléables.

→ DO : 0 ne se rencontre pas naturellement (conservation sous pétrole) (manipulation dangereuse)

Ils se ternissent très rapidement à l'air pour former des oxydes ou des nitrures pour le lithium

→ DO : + 1 composés alcalin – autre élément

→ Grande différence d'électronégativité liaison ionique

De Li à Cs, la réaction avec l'eau est de plus en plus violente

$$M + H_2O \rightarrow M^+ OH^- + H_2 \nearrow$$

-Acido-basicité : Les hydroxydes sont des bases très fortes
NaOH est produit en grandes quantités par électrolyse de saumure ou par traitement de Na_2CO_3 avec de la chaux ou de l'oxyde ferrique.

La combustion des métaux conduit à l'oxyde

Li → Li_2O ionique (antifluorine) très basique

Na → Na_2O_2 peroxyde $(-O-O)^{2-}$

oxydants M = K, Rb, Cs → MO_2 superoxyde (O_2^-) paramagnétiques, colorés

Les hydrures ioniques (salins)

Li H source de H_2 (électrolyse action sur H_2O)

Les alcalins sont les réducteurs les plus forts, pour les obtenir → électrolyse en bain fondu

$$NaCl_{liq} \rightarrow Na^+ + Cl^- \rightarrow Na\ s + \frac{1}{2} Cl_2\ g$$

-Electronégativité :

$\chi < 1$ pour tous les éléments de la famille : Li 0.8 → Cs 0.6

Les liaisons chimiques avec ces éléments sont toutes ioniques → avec des non métaux
Corps composés : électrolytes

-Action des acides et oxacides :

$Na_2O + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3$

-Réactivité : fonction de la différence d'électronégativité
1- $Na + \frac{1}{2} H_2 \rightarrow NaH$

Ex d'application : décapage des métaux oxydés
$Fe_3O_4 + 4\ NaHh \rightarrow 3Fe + 4\ NaOH$

2 - $Na + \frac{1}{2} Cl_2 \xrightarrow{20°C} NaCl$

Grande affinité pour les halogènes
Ex d'application : métallurgie des métaux rares
$ZrCl4 + 4\ Na \xrightarrow{850°C} Zr + 4\ Na\ cl$

-Réaction avec l'acide nitrique :

$6\ M + 2HNO_3 \rightarrow 3\ M_2O + H_2O + 2NO$ oxydo-reduction

$6\ HNO_3 + 3M_2O \rightarrow 3H_2O + 6\ MNO_3$ acide-base

Mélange équimolaire : $10\ M + 10\ HNO_3\ \ 10MNO3_3 + 5\ H_2$
$5H_2 + 2NO \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O$
$2\ HNO_3 + 2\ NH_3 \rightarrow 2NH_4NO_3$

Résumé : $16\ M + 20HNO_3 \rightarrow$ oxyde basique $\rightarrow 16MNO_3 + 2\ NH_4NO_3 + 6\ H_2O$

Réaction avec l'acide sulfurique :

$2M + H_2SO_4 \rightarrow M_2O + H_2O + SO_2$
$H_2SO_4 + M_2O \rightarrow H_2O + M_2SO_4$
$6M + 3H_2SO_4 \rightarrow 3M_2SO_4 + 3H_2$
$3H_2 + SO_2 \rightarrow H_2S + 2H_2O$

Résumé : $8M + 5H_2SO_4 \rightarrow$ oxyde $\rightarrow 4M_2SO4_4 + H_2S + 4H_2O$

III - Les alcalino-terreux

III – 1 Abondance :

Conservation métal sous pétrole

Mg, Ca constituants majeurs 8ième 5ième rangs 1.94 % 3.39%
Sr, abondance moitié de Ca
Be très peu abondant (béryl : silicate double de Be et Al
Mg dolomie Ca : calcite avec Cr_2O_3 émeraude)
Baryte : sulfates

III – 2 Propriétés

-Configuration électronique : ns^2
DO : + I se dismute
DO : + II
M (E 1ère ionisation) $\rightarrow$ M^+ (E2ième ionisation) $\rightarrow$ M^{++}

-Electronégativité :

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
	1.40	1.25	0.95	0.9	0.8	0.8

Liaison covalente pour Be sauf avec O et F ionique
Liaison ionique pour Ca, Sr, Ba, Ra
Liaison ionique pour Mg avec O, F , Cl
covalente avec les autres métaux

-Avec les métaux : alliages
Mg a un domaine de miscibilité assez large→solutions solides de substitution
" Zicral" Mg, Zn et Cu dissous dans Al

- **Oxydo- réduction**

-Réducteurs forts : $E_0 (M^{2+} / M^{+}) = -2 \rightarrow -3$ V

-Acides

* $E_0 (H^+/H_2) = 0$ V

Réaction à froid : $M + 2 HX \rightarrow MX_2 + H_2 \nearrow$

Avec H_2SO_4 dilué, formation de $CaSO_4$ insoluble (gypse) → passivation (couche protectrice)

*Oxygène : $E_0 (O_2/O^{2-}) = 1,23$ V

$Mg + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{600°C} MgO$

ZrO_2				Zr
ThO_2	+ 2 Ca	→ 2CaO	+	Th
UO_2				U

*$E_0 (H_2O/H_2) = -0,83$ V

Formation d'une couche protectrice :

Passivation qui diminue quand Z↗

Be réagit à 100° C

Mg réagit à 50° → $Mg(OH)_2$

Ca réagit à froid → $Ca(OH)_2$

$Ba + 2H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 \quad \Delta H<0$

-Acides oxydants :

Attaque ± facile à cause de la formation d'une couche protectrice

1) Oxydation → oxyde basique → neutralisation → sel
   $E_0(NO_3^-/NO) = 0,96$ V

2) HNO_3 → mélanges de sels (nitrates du métal + nitrate d'ammonium)

-Acido -basicité :

-BeO amphotère : $BeO + 2HF \xrightarrow{\Delta H<0} BeF_2 + H_2O$

$BeO + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2(Be(OH)_4)$
tétrahydroxoberyllate de sodium.

-Tous les autres oxydes sont basiques

Magnésie : $MgO + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$ (antiacide)

Chaux : base forte $Ca + CO_2 \rightarrow$ ~400° C $CaCO_3$ (calcaire)
Réaction réversible à 800° C: four à chaux

-Réactivité : Fonction de la différence d'électronégativité et de la chaleur d'atomisation des réactifs
Avec des températures de réaction qui dépendent du réactif considéré.

*Grande réactivité avec les non-métaux pour Ca,Sr,Ba,Ra moindre pour Mg et faible pour Be.

*Avec H_2 : Be et Mg hydrures covalents

Voie indirecte : $BeCl_2 + 2LiH \rightarrow BeH_2 + 2LiCl$
Ca à Ra hydrures ioniques
Voie directe : $Ca + H_2 \rightarrow$ 400°C CaH_2
Réducteurs utilisés en métallurgie

*Avec Cl_2 ΔH atom =28,6 Kcal /mole $\chi_{Cl} \sim 3$, la réactivité augmente avec Z (T diminue)

$Be + Cl_2$ 400°C $\rightarrow BeCl_2$ ΔH= - 113 Kcal/mole
$Ca + Cl_2$ tamb $\rightarrow CaCl_2$ ΔH= - 190 Kcal/mole

Grande affinité de Ca pour les halogènes
Métallurgie des métaux rares : $UF_4 + 2Ca \rightarrow U + 2CaF_2$

→ Masses volumiques très supérieures à celle des alcalins : 2000 à 5000 kg /m³ (alcalins 500 à 2000)
→Coordinance 12 → Températures de fusion très supérieures à celles des alcalins > 700°C

-Importance

- Toxicité : Be est irritant, allergisant, toxique et cancérogène
- Mg et Ca : rôle de structure (squelettes, coquilles)
  régulation de Na^+ et K^+

- Sr : n'est pas considéré toxique

- Be : découvert vers 1800

-Mg, Ca ,Sr, Ba : isolés par électrolyse à la même époque

-Ra : Marie Curie

→ complexes dissociables à partir de Mg^{2+},
Be^{2+} stable énergie des orbitales inoccupées trop élevée
(pas de complexes)

→ précipités de plus en plus insolubles avec SO_4^{2-} et CO_3^{2-}.

Chapitre II : Eléments du bloc p

I/13 ème colonne : Famille du bore

B Bore	Al Aluminium	Ga Gallium	In Indium	Tl Thallium

* **Importance naturelle** :

 - Al représente 8,3% des constituants de la lithosphère

* **Importance industrielle** :

 - L'aluminium est un métal léger, bon conducteur, peu oxydable et peu coûteux.

 - L'alumine (avec la chaux et la silice) intervient dans la fabrication des ciments.

I/ 1)Propriétés physiques

2 groupes distincts : B d'une part et Al, Ga, In et Tl d'autre part.

- B : ΔHgaz élevé ↑ => structure covalente macromoléculaire : les atomes de B sont disposés régulièrement selon un réseau 3D avec des liaisons fortes obtenues par mise en commun (covalence) des électrons entre chacun des atomes.

- **Al, Ga, In** et **Tl** : Valeurs quelconques compatibles avec l'état métallique. Aucune conclusion structurale, car ce sont des métaux

⇨ Températures de changement d'état (fusion et ébullition) :

	B	Al	Ga	In	Tl	Unité
Tf	2300	660	29,78	156,4	302	°C
Teb	2550	2327	2403	2000	1457	°C

⇨ Ce sont donc des solides à température ordinaire, pour Ga possibilité de surfusion => donc possibilité d'être un liquide à température ordinaire.

⇨ Dans tous les cas, ΔHgaz ≡ΔHatom. car métal, donc pas de molécules, ou structure macromoléculaire.

I/2) Propriétés chimiques

Structure électronique : $ns^2\ np^1$

I/ 2-1) **Degrés d'oxydation :** degrés d'oxydation théoriques maximum et intermédiaire.

D.O. - V : DO négatif et ionisation impossible à cause du caractère électron-donneur exclusif des métaux pour Al à Tl. Il n'est jamais observé pour le B.

D.O. + III : DO positif maximum possible.

D.O. + I : DO positif intermédiaire possible surtout qd Z ↗ car les états s et p se distinguent alors suffisamment d'un pt de vue énergétique d'autant plus que la sous-couche n-1 d vient s'intercaler entre les deux.

E.I.	B	Al	Ga	In	Tl	Unité
1ère ionis.	191	138	138	133	141	kcal/mole
2ème ion.	580	434	435	387	471	kcal/mole
3ème ion.	874	656	705	643	685	kcal/mole
4ème ion.	5798	2583	1471	1333	1165	kcal/mole

(Les valeurs acceptables sont généralement ≅ 100 Kcal/mole)

⇨ Eléments trivalents (stœchiométrie théorique : $AlCl_3$, etc...) ou monovalents (Tl_2O).

⇨ Tendance aux cations qd Z augmente pour le D.O. intermédiaire : 1 seul électron à arracher.

I/ 2-2) Electronégativité :

	B	Al	Ga	In	Tl
χ+III	1,95	1,65	1,75	1,60	1,60
χ+I					1,20

3 groupes distincts : B ⇔ Al, Ga et In ⇔ Tl^{+I}

B = semi-métal ⇒ $\chi \approx 2$ par contre,
Al à Tl = métaux ⇒ $\chi < 2$.

- **Ionicité des liaisons :**
- Liaisons de type covalent ⇒ c'est le cas du D.O. +III en général, car χ est trop élevé.
- Liaisons de type ionique ⇒ dans le cas du D.O. +III, c'est exceptionnel, seulement avec F pour le bore et avec O et F pour les autres éléments.
- Liaisons de type ionique ⇒ c'est le cas du D.O. +I (Tl uniquement) avec les éléments dont le $\chi > 2,4$ (moitié des non-métaux)

I/ 2-3) Acido-basicité des oxydes :

- **Amphotères** pour le D.O. +III : avec évolution de B_2O_3 (plutôt acide) jusqu'à In_2O_3 (plutôt basique).

$2\ B_2O_3 + 2\ NaOH$ —(T amb)→ $Na_2B_4O_7 + H_2O$ tétraborate de sodium	$B_2O_3 + 6\ HF$ —(à chaud)→ $2\ BF_3 + 3\ H_2O$
$B_2O_3 + 2\ NaOH$ —(1000°C)→ $2\ NaBO_2 + H_2O$ monoborate ou métaborate de sodium	
$Al_2O_3 + 2\ NaOH + 3\ H_2O$ —(160°C)→ $2\ Na[Al(OH)_4]$ tétrahydroxoaluminate de sodium	$Al_2O_3 + 6\ HCl \longrightarrow 2\ AlCl_3 + 3\ H_2O$
Ga_2O_3 et Tl_2O_3 réagissent comme Al_2O_3	Ga_2O_3 et Tl_2O_3 comme Al_2O_3
In_2O_3 ne réagit qu'avec les bases fondues...	In_2O_3 réagit comme Al_2O_3

- **Basiques** pour le D.O. +I : Tl_2O

$Tl_2O + NaOH \longrightarrow$ pas d'action il n'y a pas de caractère acide	$Tl_2O + H_2SO_4$ —(T ord)→ $Tl_2SO_4 + H_2O$

I/3)Réactivité : fonction de $\delta\chi$ et de **ΔHatom** ou **ΔHgaz** (2 grandeurs équivalentes dans cette famille).

I/3-1) Avec les non-métaux :

⇨ H_2 : $\Delta H_{atom} = 52$ kcal/mol et $\chi H^{-1} = 1,95$

⇒ Hydrures covalents (préparés par voie indirecte) :

$2\ BF_3 + 6\ NaH$ —(180°C)→ $6\ NaF + B_2H_6$

* Le diborane : une nouvelle chimie "organique", par analogie avec les alcanes...

* La molécule d'hydrure de bore existe réellement sous la forme du dimère B_2H_6 et non pas sous celle du monomère BH_3.

$AlCl_3 + 3\ LiH$ —(Ether, T ord)→ $AlH_3 + 3\ LiCl$ *puis* $AlH_3 + LiH$ → $LiAlH_4$

* Hydrure mixte de lithium et d'aluminium.

Réactions identiques avec $GaCl_3$, $InCl_3$ et $TlCl_3$.

⇨ **Cl_2** : $\Delta H_{atom} = 28,6$ et $\chi Cl^{-I} = 3,10$ => la réactivité augmente qd Z augmente car $\delta\chi$ augmente.

$B + 3/2\ Cl_2$ —(400°C)→ BCl_3 avec $\Delta H = -94,5$ Kcal/mol

$Al + 3/2\ Cl_2$ —(150°C)→ $AlCl_3$ avec $\Delta H = -169$ Kcal/mol

$Ga + 3/2\ Cl_2$ —(100°C)→ $GaCl_3$ avec $\Delta H = -125$ Kcal/mol

$In + 3/2\ Cl_2$ —(150°C)→ $InCl_3$ avec $\Delta H = -128$ Kcal/mol

$Tl + 3/2\ Cl_2$ —(T ord.)→ $TlCl_3$ avec $\Delta H = -84$ Kcal/mol

usqu'au DO max = DO +III, car le chlore est un oxydant très énergique

* Caractère d'acide de Lewis et peuvent donner des réactions de neutralisation avec les bases de Lewis.

I/3-2) Avec les métaux :

⇨ **Al à Tl** : pas de composés chimiques => des **alliages** avec un domaine de miscibilité assez étendu.

* Le "**Duralumin**" = Al 94%, Cu 4%, Mg 0,6%, Mn 0,6%, Si 0,6%, densité = 2,65, c'est faible, donc application en aéronautique.

⇨ Cas du **bore** : il diffuse dans les métaux en donnant des composés de formules variables = les **borures**.

* Ce sont des semi-conducteurs réfractaires et d'une très grande dureté.

I/4) Potentiels redox et oxydoréduction :

I/ 4-1) Potentiels redox E_0 :

	B	Al	Ga	In	Tl	Unité
$E_0(M^{3+}/M°)$	-0,73	-1,67	-0,52	-0,34	+0,72	volt (V)
$E_0(M^{+}/M°)$					-0,34	volt (V)

* **Rq** : Al possède un caractère réducteur aussi fort que les métaux alcalino-terreux.

I/ 4-2) **Acides réducteurs :** H^+ / ½ H_2 (E_0 = 0V) : réaction rapide à froid, sauf si couche protectrice...

Al + 3 HCl —(T ord)→ $AlCl_3$ + 3/2 H_2↗ Pas de couche protectrice

Dans le cas du Tl, la réaction s'arrête au sel de thallium +I du fait de la valeur > 0 du E_0+III.

Tl + HCl —(lentement à froid)→ TlCl + 1/2 H_2 ↗. Couche protectrice insoluble

Mais...

Tl + H_2SO_4 —(rapidement à froid)→ Tl_2SO_4 + H_2↗ Pas de couche protectrice

I/ 4-3) **Avec l'oxygène :** ½ O_2 / O^{--} (E_0 = +1,23V) : réaction à chaud.

2B + 3/2 O2 —(700°C)→ Be_2O_3 avec -306 kcal/mol
2Al + 3/2 O2 —(700°C)→ Al_2O_3 avec -399 kcal/mol
2Ga + 3/2 O2 —(500°C)→ Ba_2O_3 avec -259 kcal/mol
2In + 3/2 O2 —(600°C)→ In_2O_3 avec -221 kcal/mol
2Tl + 1/2 O2 —(T ord)→ Tl_2O avec -42 kcal/mol
2Tl + 3/2 O2 —(100°C)→ Tl_2O_3

Avec de l'Al finement divisé, la réaction vite explosive, démarre très facilement.

Applications : aluminothermie, pyrotechnie.

Aluminothermie : 2 Al + 3 CaO —(1400°C, sous vide)→ 3 Ca + Al_2O_3

* **Conséquence :** La très grande affinité du B et de l'Al pour l'oxygène fait que leurs minerais sont des oxydes et que pour leur réduction, la voie électrolytique est la seule praticable dans l'industrie.

I/ 4-4) **Avec l'eau :** H_2O / OH^- (E_0= -0,83V) : seul Al devrait réagir à froid pour donner un hydroxyde.

Mais pas d'action à cause de la formation d'une couche protectrice d'alumine.

* Tous réagissent à chaud, couple de l'oxygène, pour donner l'oxyde M_2O_3.

I/ 4-5) **Acides oxydants :** $\frac{1}{2} O_2 / O^{--}$:

Action prévisible, mais les produits obtenus en fin de réaction dépendent de l'acido-basicité des produits intermédiaires :

Avec HNO_3 : le bore => acide borique : H_3BO_3
le thallium => nitrate : $Tl(NO_3)_3$
l'aluminium => pas de réaction car passivation

Avec H_2SO_4 concentré, réagit à chaud sur l'aluminium

Application : Le principe de la passivation est mis à profit dans l'aluminium anodisé : une mince couche protectrice d'alumine très uniforme est produite par une oxydation obtenue par voie électrolytique à l'anode qui est constituée par la pièce à traiter.

I/5)Résumé :

- Minerais :
⇨ **Ga, In et Tl**, sont généralement des sous-produits de l'extraction du Zn et de l'Al.

⇨ **B** : borax : $Na_2B_4O_7$, $10H_2O$ = tétraborate de sodium décahydraté.

⇨ **Al** : bauxite (du nom du village des Baux) : de couleur rouge, c'est un mélange d'alumine dihydratée, Al_2O_3, $2H_2O$ (qui est de couleur blanche lorsqu'elle est pure) + 10 à 20% d'oxydes de fer Fe_2O_3 (qui donnent sa couleur rouge à la bauxite) + 2 à 12% de silice, SiO_2 + 4% d'oxyde de titane, TiO_2.

- On trouve aussi l'aluminium dans la cryolithe, AlF_3 ,3NaF, les aluminosilicates, les argiles, le kaolin, et aussi, sous forme de silicates et phosphates complexes dans les topazes et les turquoises.

- L'alumine est une roche très dure, parfois incolore = le corindon, ou colorée en présence d'impuretés : rouge : le rubis, bleu : le saphir et vert : l'émeraude.

- L'émeri est de l'alumine en très petits fragments, au fort pouvoir abrasif, colorés en brun ou en noir par de l'oxyde de fer => toile émeri.

Chapitre II : Eléments du bloc p

II/14 ème colonne : Famille du carbone

C Carbone	Si Silicium	Ge Germanium	Sn Etain	Pb Plomb

II/1)Abondance

* Le **Carbone** existe à l'état natif : le charbon, le graphite et le diamant
Il existe aussi sous formes combinés : pétrole, gaz naturel et toutes les roches calcaires (carbonates).
* Les **autres éléments** n'existent que sous formes combinées :
le sable (silice = dioxyde de silicium),
la cassitérite (dioxyde d'étain),
la galène (sulfure de plomb).

- **Carbone :**
- charbon : combustible fossile le plus anciennement connu
- carbonates de calcium, le calcaire : grande partie de la lithosphère et des organismes vivants
- dioxyde, en proportion très faible dans l'atmosphèree mais impact très important en effets divers (effet de serre).
* chimie organique : monde inerte (pétrole, matières plastiques, ...) ou celle du monde vivant (végétaux et animaux) : éléments constitutifs de la vie.
* variétés naturelles du carbone : le graphite et le diamant
- **Silicium :** silex = cailloux (granit) : le 2ème sur terre après l'oxygène (27% de la lithosphère) : rôle très important dans l'industrie électronique
la silice (le sable) avec l'alumine et la chaux intervient dans la fabrication des ciments.
- **Germanium :**
utilisé auparavant comme semi-conducteur à l'état solide : mauvaise tenue à l'échauffement.
- **Etain :** depuis l'âge préhistorique du bronze, le plus ancien des alliages (étain + cuivre).
- **Plomb :** avec l'étain, il donne la soudure des électriciens et des plombiers.

II/2) Propriétés physiques

II/2-1) Enthalpies de gazéification : ΔHgaz ≡ ΔHatom

	C	Si	Ge	Sn	Pb	Unité
ΔHgaz	170 et 171	105	88	71	44	kcal/mole

* 2 groupes distincts : **C, Si, Ge** = non métaux et **Sn, Pb** = métaux

- **C, Si, Ge** : ΔHgaz élevé ↑ => structure covalente macromoléculaire avec pour le Carbone deux variétés allotropiques de cristallisation : **diamant** et **graphite**

- **Sn, Pb** : état métallique.

	C	Si	Ge	Sn	Pb	Unité
Tf		1420	959	232	327	°C
Teb		2477	2830	2687	1755	°C

Rq : Pour le carbone, sublimation à 3466°C.

II/2-2) Structure et conductivité

⇨ Ce sont donc des solides à température ambiante.

⇨ ΔHgaz ≡ ΔHatom. : métal, donc pas de molécules

C graphite : hexagonal : semi métal C diamant CFC isolant

Si et Ge semi-conducteur

Sn et Pb métaux

II/3)Propriétés chimiques :

Structure électronique ns^2 np^2

II/ 3-1) **Degrés d'oxydation :** degrés d'oxydation théoriques maximum et intermédiaire.

D.O. - IV : DO négatif possible pour les non-métaux de la famille.

D.O. - I : DO négatif intermédiaire, le carbone.

D.O. + IV : DO positif max possible.

D.O. + II : DO positif intermédiaire possible surtout qd Z ↗

Rq : DO + IV et – IV => fonction de la valeur de χ :

* $\chi < 2$ => seul le DO positif est permis, les métaux sont exclusivement donneurs.

* $\chi > 2$ => le DO négatif pour les non métaux accepteurs.

II/ 3-2) **Energie d'ionisation**

E.I.	C	Si	Ge	Sn	Pb	Unité
1ère ionis.	260	188	182	169	171	kcal/mole
2ème ionis.	562			335	346	kcal/mole
3ème ionis.	1104					kcal/mole
4ème ionis.	1487					kcal/mole
5ème ionis.	9039					kcal/mole

* tétravalents (stœchiométrie théorique : CH_4, SiO_2, etc.) ou divalents (PbO).

*Faible tendance à donner des cations même qd Z ↗ augmente.

II/3-3) Electronégativité :

	C	Si	Ge	Sn	Pb
χ+IV	2,50	1,90	1,90	1,75	1,60
χ+II				1,40	1,25
χ−IV	2,15				
χ−I	2,40				

3 groupes distincts : C <=> Si et Ge <=> Sn^{+II} et Pb^{+II}

* **Ionicité des liaisons** (engagées avec des non-métaux) :
- **D.O. + IV** $\Rightarrow$ caractère covalent prédominant.
- **D.O. + II** $\Rightarrow$caractère ionique plus marqué surtout qd Z ↗ :

* DO négatifs, carbone...
- **D.O. − IV** $\Rightarrow$ caractère covalent, sauf vis à vis des métaux alcalins et alcalino-terreux.
- **D.O. − I** $\Rightarrow$ caractère ionique encore plus marqué vis à vis des métaux alcalins et alcalino-terreux .

Ex : CaC_2 : Tf = 2300°C, **k** (T>200°C) = 2,04 S/cm

II/ 3-4) Acido-basicité des oxydes :

Caractère allant de acide vers basique qd Z ↗ et D.O. ↘
* C +IV => CO_2 : oxyde acide = anhydride de l'acide carbonique.
* Si +IV => SiO_2 : oxyde amphotère acide.
* Ge, Sn et Pb +IV => GeO_2, SnO_2 et PbO_2 : oxydes amphotères.
* Sn et Pb +II => SnO et PbO : oxydes amphotères basiques

$GeO_2 + 2\,NaOH + 2\,H_2O \longrightarrow Na_2Ge[(OH)_6]$ hexahydroxogermanate de sodium	$GeO_2 + 4\,HCl \longrightarrow GeCl_4 + 2\,H_2O$
$SnO_2 + 2\,NaOH$ —(fusion)→ Na_2SnO_3 stannate de sodium	$SnO_2 + 4\,HI$ —(95°C)→ $SnI_4 + 2\,H_2O$
$PbO_2 + CaO$ —(200°C)→ $CaPbO_3$ plombate de calcium	$PbO_2 + 2\,H_2SO_4$ —(T ord)→ $Pb(SO_4)_2 + 2\,H_2O$
	$PbO + 2\,HCl \longrightarrow PbCl_2 + H_2O$

Rq: * Les **oxydes covalents** ont un **caractère acide** ne s'exprimant qu'en solution :

$$MO_2 + H_2O \rightarrow H_2MO_3$$

oxyde + eau → acide oxygéné

anhydride d'acide / CO_2

Rq :Le monoxyde de carbone CO n'est pas un anhydride d'acide car il ne réagit pas avec l'eau, dans les conditions normales.

II/ 3-5) Réactivité :

- La réactivité avec les non-métaux ↗ qd Z ↗ (car $\Delta\chi$ ↗)
- La réactivité avec les métaux ↘ qd Z ↗ (car $\Delta\chi$ ↘)

➔ **Non-métaux :**

-Avec H_2 :

* Carbone => Carbures d'hydrogène (covalents) composés faciles à décomposer à chaud.

$C + 2\,H_2 \rightleftharpoons (1200°C) \rightleftharpoons CH_4$ (méthane) $\Delta H = -19$ kcal/mol

$2\,C + H_2$ —(arc électr.)→ C_2H_2 (acétylène) $\Delta H = +54$ kcal/mol

*Autres éléments => Hydrures covalents : préparés par voie indirecte

$SiCl_4 + 4\,LiH \rightarrow SiH_4 + 4\,LiCl$ (tétrahydrure de silicium = silane)

-Avec Cl_2 : $C + 2\,Cl_2$ —(T ↑↑)→ pas de CCl_4

$Pb + Cl_2$ —(70-90°C)→ $PbCl_2$ $\Delta H°_f = -85{,}85$ Kcal/mol

Anomalie : Cl est très oxydant et devrait donner le DO max, mais $PbCl_4$ est instable et commence à se décomposer dès 15-20°C.

-Avec F_2

* $C + 2\,F_2$ —(T = 1000°C)→ CF_4 $\Delta H°_f = -162{,}5$ Kcal/mol

* $Si + 2\,Cl_2$ —(300°C)→ $SiCl_4$ $\Delta H°_f = -129{,}8$ Kcal/mol

➔ **Avec les Métaux :**

- C => Carbures.

* ioniques, si χ du métal est < 1,05 (alcalins et alcalino-terreux : carbure de calcium, CaC_2 générateur d'acétylène, C_2H_2).

* Sinon, carbures interstitiels (insertion à chaud d'atomes de C dans le réseau cristallin du métal) : alliages

C-Fe : fer doux, aciers, fontes avec [C] toujours < 10% (solutions solides si [C] compris entre 0,1 et 5 %).

- semi-métaux **Si** et **Ge**, même si on appelle les composés obtenus siliciures ou germaniures, alliages avec un domaine de miscibilité assez étendu.
- métaux **Sn** et **Pb** : alliages avec un domaine de miscibilité très étendu.

Pb-Sn = miscibilité totale, "soudure" azéotrope : composition définie, point de fusion fixe.

II/4) Oxydoréduction :

Potentiels redox E_0 :

	C	Si	Ge	Sn	Pb	Unité
$E_0(M^{4+}/M°)$	0,21	-0,86	-0,15	0,00	1,57	volt (V)
$E_0(M^{2+}/M°)$			-0,23	-0,14	-0,13	volt (V)

⇨ **Ac. réducteurs :** couple (H^+ / H_2) avec E_0 = 0 V

➔ C : Pas de réaction

➔ Si ou Ge : couche protectrice de SiO_2 ou GeO_2 insoluble dans HCl.

➔ Sn et Pb :

$Sn + 2\ HCl$ —(à ébullition)→ $SnCl_2 + H_2$↗
$Pb + 2\ HCl$ ⇌(T ord) ⇌ $PbCl_2 + H_2$ ↗

* Le dichlorure de plomb est très peu soluble en milieu chlorhydrique => réaction limitée.
* Dégagement caractéristique de dihydrogène.

⇨ **Oxygène** : couple (O_2 / O^{2-}) avec E_0 = +1,23 V : oxydation directe à haute température.

➔ $C + ½\ O_2$ —(1200°C)→ CO avec ΔH = -26 kcal/mol

➔ $Si + O_2$ —(850°C)→ SiO_2 avec ΔH = -205 kcal/mol
- La couche protectrice de dioxyde de silicium perturbe la réactivité.

➔ $Ge + O_2$ —(700°C)→ GeO_2 avec ΔH = -128 kcal/mol

➔ $Sn + O_2$ —(1950°C + pression)→ SnO_2 avec ΔH = -139 kcal/mol
- Ce qui explique que Sn soit souvent qualifié d'inoxydable...

➔ $Pb + ½\ O_2$ —(650°C)→ PbO avec ΔH = -51 kcal/mol
- Action superficielle seulement à froid

⇨ **Eau :** couple (H_2O / OH^-) avec E_0 = --0,83 V

➾ Seul, Si devrait réagir à froid, mais pas d'action du fait de la formation d'une couche protectrice de silice SiO_2.

➾ Tous réagissent à chaud pour donner l'oxyde.

*$C + H_2O$ —(800°C)→ $CO + H_2$ puis dans un deuxième temps...
$H_2O + CO$ —(600°C + catal.)→ CO_2 + H2 Fabrication du "gaz à l'eau"

*$Si + 2\ H_2O$ —(1000°C)→ $SiO_2 + 2\ H_2$

* $Ge + 2\ H_2O$ ⇌(1000°C)⇌ $GeO_2 + 2\ H_2$ Formation d'une couche protectrice

* $Sn + 2H_2O$ —(600°C)→ $SnO_2 + 2H_2$ Cet oxyde est amphotère, donc c'est aussi l'anhydride stannique = réduct. industriel.

* $Pb + H_2O$ —(900°C)→ $PbO + 2H_2$ Attaque rapide et totale, mais à une température anormalement élevée : présence d'une couche initiale d'oxyde qui protège le métal.

⇨ **Acides oxydants :** couples (O_2 / O^{2-}) et (H_2O / OH^-)
* Les produits obtenus en fin de réaction varient selon le corps simple considéré => oxyde acide (C ou Si) ou oxyde amphotère (Ge ou Sn) ou oxyde basique (Pb).

➾ C : on obtient un oxyde acide, CO_2, qui donne un dégagement gazeux et donc pas de réaction secondaire.

$C + 4\ HNO_3$ —(Q)→ $CO_2 + 4\ NO_2 + 2\ H_2O$

➾ Si, Ge et Pb : formation d'une couche protectrice d'oxyde, donc peu ou pas d'attaque.

➾ Sn : on obtient un oxyde amphotère et donc à la fin, des sels de Sn+IV.

$Sn + 4\ H_2SO_4$ —(Q)→ $Sn(SO_4)_2 + 2\ SO_2 + 4\ H_2O$

CHAPITRE II :ELEMENTS DU BLOC P

III/ 15 ème colonne

N Azote	P Phosphore	As Arsenic	Sb Antimoine	Bi Bismuth

- Abondance naturelle : L'azote représente 80% de l'air.

- Importance:
- L'azote se trouve aussi dans les acides aminés, les bases organiques et les déchets organiques.
- L'azote et le phosphore, sous forme minérale combinée (nitrates, ammoniaque, phosphates) sont les engrais de base de l'agriculture.
Le nitrate d'ammonium (ammonitrate) est un explosif puissant.

- Le phosphore se trouve sous la forme de phosphates, d'origine minérale (apatite : $3Ca_3(PO_4)_2$, CaF_2 ou $CaCl_2$) ou organique (guano : déjections d'oiseaux), et que,
- Le phosphore participe à la balance phosphocalcique, au cycle énergétique basé sur l'ATP, etc. Sous forme organique, le phosphore est à la base de nombreux pesticides (organophosphorés).
- Les phosphates et polyphosphates présents (de moins en moins) dans les détergents sont la cause de l'eutrophisation des lacs.

- L'arsenic se trouve dans l'arséniosulfure de Fe II.L'anhydride arsénieux (As_2O_3) est un poison violent.
- L'antimoine dans le sulfure d'antimoine III.

- Les dérivés de Sb et As ont une activité antiparasitaire.

- Le bismuth dans la bismuthine : sulfure de bismuth III.
- Les nitrates de bismuth en association avec la magnésie (magnésie bismurée) : rôle de protection de la muqueuse gastrique.

III/1/ CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

1) -Enthalpies de gazéification :

	N	P blanc	As jaune	As gris	Sb	Bi	Unité
ΔHgaz	1,5	17	35	41	63	48	kcal/mole

3 groupes différents : N ; P, As ; Sb et Bi

N: ΔHgaz ↓ => structure covalente moléculaire

P et As : ΔHgaz ≈ => structure covalente polyatomique : molécules tétra-atomiques, P_4 et As_4, associées entre elles.

Sb et **Bi** : état métallique

2) Températures de changement d'état :

	N	P	As	Sb	Bi	Unité
Tf	-210	44	(817)	630	271	°C
Teb	-196	280		1440	1420	°C
Tsublim			633			°C

3) Densité :

$d_{calc}(N_2) = 2\times M/29 = 0,97$ (avec M = 14), d_{exp} (20°C)= 0,967.

Rq : Corps simple : diazote :

- force de liaison interatomique (intramoléculaire) considérable : 225 kcal/mole
- force d'interaction intermoléculaire très faible : 1,5 kcal/mole.

4) Degrés d'oxydation

Structure électronique : $ns^2\ np^3$

D.O. – III : DO négatif pour les non-métaux de la famille.

D.O. + V : DO positif possible.

D.O. + III : DO positif intermédiaire lorsque n ↗

E.I.	N	P	As	Sb	Bi	Unité
1ère ionis.	335	254	226	199	168	kcal/mole
2ème ion.	683				385	kcal/mole
3ème ion.	1094				590	kcal/mole
4ème ion.	1786				1040	kcal/mole
5ème ion.	2256				1284	kcal/mole
6ème ion.	12727				2025	kcal/mole

5) Electronégativité :

	N	P	As	Sb	Bi
χ+V	2,95	2,15	2,05	2,00	2,00
χ+IV	2,95				
χ+III	2,90	1,95	1,90	1,90	1,90
χ+II	2,90				
χ+I	2,85				
χ-III	2,80	1,55			

- **Ionicité des liaisons :**
- D.O. +V ou +III : ⇒ caractère <u>covalent prédominant</u>
- D.O. -III ⇒ caractère <u>ionique</u> possible avec N seulement si combiné avec des éléments/alcalins et alcalino-terreux).

III/2) Acido-basicité des oxydes: évolution progressive du caractère acide au caractère amphotère basique quand n ↗ (avec χ O^{-II} = 3,50).

1) **N** :
- N_2O (DO +I) : protoxyde d'azote ou gaz hilarant = utilisé en anesthésie.
- NO (DO +II) : monoxyde d'azote = Système Nerveux Central
- NO_2 (DO +IV) : dioxyde d'azote = polluant
- N_2O_3 (DO +III) : anhydride de l'acide nitreux HNO_2.
- N_2O_5 (DO +V) : anhydride de l'acide nitrique HNO_3.

=> Ce sont des oxydes covalents indifférents ou <u>acides</u>.

2) **P** et **As** :
- P_4O_{10} (DO +V) : anhydride de l'acide ortho-phosphorique H_3PO_4.
- P_4O_6 (DO +III) : anhydride de l'acide phosphoreux H_3PO_3.
- As_4O_6 (DO +III) : anhydride de l'acide arsénieux H_3AsO_3.

3) **Sb** et **Bi** :
- Sb_4O_6 (DO +III).
- Bi_2O_3 (DO +III).

amphotères

Sb_4O_6 + 4 KOH + 6 H_2O ⟶ 4 K[Sb(OH)$_4$] antimonite ou tétrahydroxoantimonate de potassium	Sb_4O_6 + 12 HCl ⟶ 4 $SbCl_3$ + 6 H_2O
Bi_2O_3 + 2 NaOH + 3 H_2O ⟶ 2 Na[Bi(OH)$_4$] bismuthite ou tétrahydroxobismuthate de sodium	Bi_2O_3 + 3 H_2SO_4 –(T amb)→ Bi_2SO_4 + 3H_2O

III/3) **Réactivité :**

	N	P_{blanc}	As_{jaune}	Sb	Bi	Unité
ΔHatom	113	79	69	63	48	kcal/mole

$\Delta H_{atom} = ½ \Delta H_{dissoc}$ pour une molécule diatomique

Ex : pour N_2, $\Delta H_{atom} = ½(225,2) = 112,6$ kcal/mole

1) Réactivité avec les non-métaux/ ↗ qd n ↗ (car δχ ↗ et ΔHatom ↘)

-Avec H_2 : $\Delta H_{atom} = 52$ kcal/mol et $\chi(H^{-1}) = 1,95$ ou $\chi(H^{+1}) = 2,10$

-hydrures :

: -avec l'azote = nitrures, synthèse par voie directe dans certaines conditions (rendements très faibles)

Pour le phosphore χ H = χ P

- Dans tous les cas : δχ ↓ ⇒ composés covalents : hydrures par voie indirecte,.

- Azote : Synthèse de l'ammoniac (réversible)

$N_2 + 3\ H_2 \rightleftharpoons$ (550°C,1000 atm, catal.) $\rightleftharpoons 2\ NH_3$ (-11 kcal/mol)

-P : $¼\ P_4 + 3/2\ H_2 \rightleftharpoons$ (arc électr.) $\rightleftharpoons PH_3$ (+2,21 kcal/mole)

-**As**, **Sb** ou **Bi** : pas de réaction, voie indirecte :

As : $Na_3As + 3HCl$ —(25°C)→ $AsH_3 + 3NaCl$ hydrure covalent

1) $2\ As + 3/2\ O_2 \rightarrow As_2O_3$

2) $As_2O_3 + 12\ H \rightarrow 2\ AsH_3 + 3\ H_2O$ = réact. à l'hydro. naissant.

Rq : l'hydrure d'arsenic est très peu stable (affinité faible)

-Avec Cl_2 : $\Delta H_{atom} = 28,6$ et $\chi(Cl^{-1}) = 3,10$ => réactivité augmente qd Z ↗, car la différence des électronégativités augmente aussi.

- Azote : le chlorure d'azote est très peu stable, donc synthèse indirecte dans des conditions de température particulières.

-Autres éléments de la colonne

- $P_4 + 6\ Cl_2 \xrightarrow{(60°C)} 4\ PCl_3$ (-73 kcal/mole)
  $4\ PCl_3 + 4\ Cl_2 \longrightarrow 4\ PCl_5$ (-128 kcal/mole)
- $As + 3/2\ Cl_2 \xrightarrow{(40°C)} AsCl_3$ (-72 kcal/mole)
- $Sb + 5/2\ Cl_2 \xrightarrow{(40°C)} SbCl_5$ (-93 kcal/mole)
- $Bi + 3/2\ Cl_2 \xrightarrow{(100°C)} BiCl_3$ (-90 kcal/mole)

2)Réactivité avec les métaux :

-Avec N et P : ioniques (nitrures) ou covalents (nitrures et phosphures).
  -Nitrures, beaucoup de composés de type interstitiels.
  -Alliages métalliques (aciers cémentés Fe_4N = très grande dureté).

- As, Sb et Bi : Alliages nombreux :
$Pb_x\ As_y$; $Sb_x\ Bi_y$; Bi Cd Co

III/4) Oxydo-réduction :

Potentiels redox E_0 :

	N	P	As	Sb	Bi	Unité
$E_0(M^{5+}/M°)$	1,25	-0,49	0,38		1,03	volt (V)
$E_0(M^{3+}/M°)$	1,45	-0,50	0,25	0,21	0,32	volt (V)
$E_0(M°/M^{3-})$	0,27	0,06				volt (V)

-Avec les acides réducteurs : $½\ H_2 / H^+$ (0 V) : seul P devrait réagir :
HCl : $¼\ P_4 + 3\ HCl \xrightarrow{(Tamb)} PCl_3 + 3/2\ H_2$
$¼\ P_4 + 3/2\ H_2 \longrightarrow PH_3$

équation bilan : $½\ P_4 + 3\ HCl \xrightarrow{(Tamb)} PCl_3 + PH_3$
milieu réducteur.
Même réaction bilan avec HBr, suivie de : $HBr + PH_3 \rightarrow PH_4Br$

-Rq : Bi réagit, seulement s'il est oxydé

$$2\ Bi + 3/2\ O_2\ (\longrightarrow Bi_2O_3) + 6\ HCl \longrightarrow 2\ BiCl_3, 3\ H_2O$$

- Oxygène : $\frac{1}{2} O_2 / O^{--}$ (+1,23V)

- N : $N_2 + O_2 \rightleftharpoons$ (arc électr.) $\rightleftharpoons 2 NO$ + 21,6 kcal/mole (réversible)
$N_2 + 5/2 O_2$ —(500°C, 3600 atm.)→ N_2O_5 + 1,2 kcal/mole (instable).

- P : $P_4 + 3 O_2$ —(50°C)→ P_4O_6
$P_4O_6 + 2 O_2$ —(50°C)→ P_4O_{10} -713 kcal/mole

- As, Sb et Bi :
$4 As + 3 O_2$ —(800°C)→ As_4O_6 -314,3 kcal/mole
$4 Sb + 3 O_2 \longrightarrow Sb_4O_6$ -367 kcal/mole
$2 Bi + 3/2 O_2 \longrightarrow Bi_2O_3$ -138 kcal/mole

-Avec les acides oxydants $\frac{1}{2} O_2 / O^{--}$: on distingue 2 groupes :

- N : pas d'action car son potentiel normal E_0 est > 1,23 V.

- P, As, Sb et Bi : 2 étapes

formation
- Oxyde acide avec P.
- Oxyde amphotère dont l'acidité ↘ de As à Bi.

évolution
- caractère acide prédominant : oxydes ou acides oxygénés si action sur H_2O.
- caractère basique prédominant : sels.

$$2 P_4 + 5 H_2SO_4 + 12 H_2O \longrightarrow 8 H_3PO_4 + 5 H_2S$$
$$12 As + 20 HNO_3 + 8 H_2O \longrightarrow 12 H_3AsO_4 + 20 NO$$
$$6 Sb + 8 HNO_3 \longrightarrow 6 Sb_2O_4 + 8 NO + 4 H_2O$$
oxyde mixte III et IV ne réagit pas avec l'eau

- Bi : sels de Bi^{+III}
$$2 Bi + 8 HNO_3 \longrightarrow 2 Bi(NO_3)_3 + 2 NO + 4 H_2O$$

-H_2O / OH^- (-0,83 V) : action possible à chaud.

$5/2 N_2 + 3 H_2O \rightleftharpoons$ (arc électr.) $\rightleftharpoons 3 NO + 2 NH_3$ (réversible)
$P_4 + 10 H_2O$ —(250°C)→ $P_4O_{10} + 10 H_2 \nearrow$
$P_4O_{10} + 6 H_2O \longrightarrow 4 H_3PO_4$
$\frac{1}{2} P_4 + 3 H_2 \longrightarrow 2 PH_3$

-Autres éléments de la colonne

- $P_4 + 6\ Cl_2$ —(60°C)→ $4\ PCl_3$ (-73 kcal/mole)
  $4\ PCl_3 + 4\ Cl_2 \longrightarrow 4\ PCl_5$ (-128 kcal/mole)
- $As + 3/2\ Cl_2$ —(40°C)→ $AsCl_3$ (-72 kcal/mole)
- $Sb + 5/2\ Cl_2$ —(40°C)→ $SbCl_5$ (-93 kcal/mole)
- $Bi + 3/2\ Cl_2$ —(100°C)→ $BiCl_3$ (-90 kcal/mole)

2)Réactivité avec les métaux :

-Avec N et P : ioniques (nitrures) ou covalents (nitrures et phosphures).
 -Nitrures, beaucoup de composés de type interstitiels.
 -Alliages métalliques (aciers cémentés Fe_4N = très grande dureté).

- As, Sb et Bi : Alliages nombreux :
$Pb_x\ As_y$; $Sb_x\ Bi_y$; Bi Cd Co

III/4) Oxydo-réduction :

Potentiels redox E_0 :

	N	P	As	Sb	Bi	Unité
$E_0(M^{5+}/M°)$	1,25	-0,49	0,38		1,03	volt (V)
$E_0(M^{3+}/M°)$	1,45	-0,50	0,25	0,21	0,32	volt (V)
$E_0(M°/M^{3-})$	0,27	0,06				volt (V)

-Avec les acides réducteurs : $½\ H_2 / H^+$ (0 V) : seul P devrait réagir :
 HCl : $¼\ P_4 + 3\ HCl$ —(Tamb)→ $PCl_3 + 3/2\ H_2$
 $¼\ P_4 + 3/2\ H_2 \longrightarrow PH_3$

équation bilan : $½\ P_4 + 3\ HCl$ —(Tamb)→ $PCl_3 + PH_3$
milieu réducteur.
Même réaction bilan avec HBr, suivie de : $HBr + PH_3 \rightarrow PH_4Br$

-Rq : Bi réagit, seulement s'il est oxydé

$$2\ Bi + 3/2\ O_2\ (\longrightarrow Bi_2O_3) + 6\ HCl \longrightarrow 2\ BiCl_3,\ 3\ H_2O$$

CHAPITRE II : ELEMENTS DU BLOC P

IV/ 16 ème colonne : les chalcogènes

O Oxygène	S Soufre	Se Sélénium	Te Tellure	Po* Polonium

- **Importance naturelle** :
- 50 % des éléments, à l'état libre (air : O_2) ou combiné (oxydes : H_2O, Fe_2O_3, SiO_2 ou carbonate : $CaCO_3$).
- Le soufre, à l'état natif et sous forme d'oxydes provenant de l'activité volcanique, sulfures dans de nombreux minerais.

IV/1) Caractéristiques physiques :

1) Enthalpies de gazéification :

	O	S	Se	Te	Po*	Unité
ΔHgaz	1,6	27	24	32	25 = ΔHvap	kcal/mole

3 groupes distincts : O, S ; Se ;Te, Po

-O : ΔHgaz ↓ => structure covalente moléculaire (moléc. discrètes, non associées).

-S, Se et Te : ΔHgaz ≈ => structure covalente : soit des molécules cycliques (S_8 et Se_8), soit des enchaînements (Te_n).

Cycles à 8 atomes de S_8 et Se_8 :

- Po : état métallique: ΔHgaz ≡ ΔHatom

2) Températures de changement d'état :

	O	S	Se	Te	Po*	Unité
Tf	-219	113	217	450	254	°C
Teb	-183	445	649	1390	962	°C
Rq	gaz	solides à température ambiante				

3) **Densité :**
d $O_{2\ calc}$ = 2M/29 = 1,103 d_{exp} (25°C) = 1,105   (M = 16)

Rq : dioxygène O_2 = oxygène moléculaire et trioxygène O_3 = ozone.

4) **Degrés d'oxydation : Structure électronique : $ns^2\ np^4$**

D.O. – II : non-métaux de la famille lorsque n ↘.

D.O. + VI : DO positif maximum

D.O. + IV : DO positif intermédiaire, lorsque n ↗ : le polonium

E.I.	O	S	Se	Te	Po*	Unité
1ère ionis.	314	239	224	208	195	kcal/mole
2ème ion.	811					kcal/mole
3ème ion.	1267					kcal/mole
4ème ion.	1785					kcal/mole
5ème ion.	2626					kcal/mole
6ème ion.	3185					kcal/mole
7ème ion.	17044					kcal/mole

- divalents (H_2O, H_2S, etc.), hexavalents (SO_3) ou tétravalents (SO_2).
Ni des cations ni des anions.

5) **Electronégativité :**

	O	S	Se	Te	Po*
χ+VI	3,50	2,80	**2,60**	**2,30**	2,10
χ+IV	3,50	2,70	2,55	2,20	**1,85**
χ–II	**3,50**	**2,55**	2,30	1,85	

- Ionicité des liaisons :

- D.O. – II : O et S

- O : χ élevée :

- composés <u>ioniques</u> qd O est associé à 1 élément de χ < 1,75 (la plupart des métaux) nombreux dérivés ioniques
- composés <u>covalents</u> lorsque O est associé à un non métal.

- S : χ moyenne :
- composés <u>ioniques</u> lorsque S est associé à 1 élément de χ < 1,3 (métaux alcalins et alcalino-terreux)
- composés <u>covalents</u> qd S est associé à un autre métal ou à un non métal.

- D.O. > 0 :
- pas de composés ioniques possibles, (χ Po^{II} = 1,60) avec le fluor : le fluorure de polonium PoF_2 est <u>covalent</u>.

IV/2) Acido-basicité des oxydes :

- Evolution progressive du caractère <u>acide</u> vers le caractère <u>amphotère</u> quand n augmente.
  - SO_3, SeO_3 et TeO_3
  - SO_2 et SeO_2 anhydrides d'acides
  - TeO_2 oxyde amphotère donne des tellurites $TeO3^{--}$ en présence d'une base et des sels de tellure +IV, en présence d'un acide.
  - PoO_2 est un oxyde amphotère donne des polonites (hexahydroxopolonates IV $[Po(OH)_6]^{--}$) et des sels de polonium IV.
  - L'oxyde de polonium II (PoO) amphotère basique.

IV/3) Réactivité

	O	S	Se	Te	Po*	Unité
ΔH_{dissoc}	**118**					kcal/mole
ΔH_{atom}	59	64	49	47	25	kcal/mole

<u>1)Avec les non-métaux :</u> augmente avec n

- H_2 : ΔH_{atom} = 52 kcal/mol associé à $\chi(H^{-I})$ = 1,95 et $\chi(H^{+I})$ = 2,10

a) hydrures : seulement avec le polonium.
b) oxyde, sulfure ou séléniure de dihydrogène.
χ H = χ Te, hydrogène tellureux.

$\frac{1}{2} O_2 + H_2 \xrightarrow{(550\text{-}800°C)} H_2O$ -58 kcal/mol

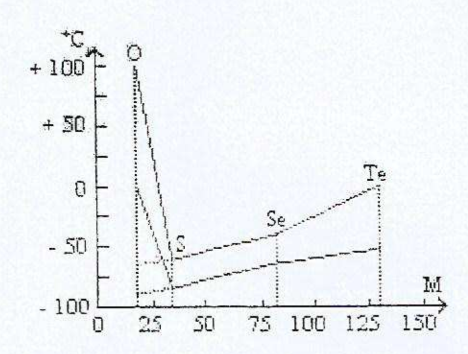
$1/8\ S_8 + H_2 \xrightarrow{(350°C)} H_2S$ -4,82 kcal/mol

$1/8\ Se_8 + H_2$ —(700°C)→ H_2Se + 20,5 kcal/mol

$Te + H_2$ ⇌ (arc électr.) ⇌ H_2Te + 37 kcal/mol

Tf et Teb de quelques dérivés hydrogénés :

Composé	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	Unité
Tf	0	-85,6	-65	-53	°C
Teb	100	-60,75	-41	0	°C
M moléc.	18	34	81	129,6	



- Cl_2 : ΔH_{atom} = 28,6 associé à $\chi(Cl^{-1})$ = 3,10 => la réactivité augmente avec n

$O_2 + Cl_2$ ——→ pas de réaction car $\delta\chi$ est faible

$2/8\ S_8 + Cl_2$ —(T amb)→ S_2Cl_2 (-14,4 kcal/mole)

$2/8\ Se_8 + Cl_2$ —(270°C)→ Se_2Cl_2 (-22,6 kcal/mole)

$3\ Cl_2 + Se_2Cl_2$ ——→ $2\ SeCl_4$ (-46,2 kcal/mole)

$Te + 2\ Cl_2$ —(270°C)→ $TeCl_4$ (-77,4 kcal/mole)

$Po + 2\ Cl_2$ —(200°C)→ $PoCl_4$

Rq: D.O. +IV le plus élevé malgré le caractère oxydant du dichlore : les tailles respectives de l'ion chlorure Cl^{-1} (1,81Å) et des ions des éléments de cette famille (de 0,3 Å pour le S^{+VI} à 0,9 Å pour le Te^{+IV}). Au D.O. +VI, placer six ions chlorure autour de l'atome considéré entraînerait un encombrement stérique pour le soufre, et pour le sélénium, on observe un dimère et le D.O. +I.

2) Avec les métaux :

- O et S : oxydes et sulfures (ioniques ou covalents).

- S : composés de type semi-métallique (non stœchiométriques) .

- Se, Te et Po : Alliages.

IV/4) Oxydo-réduction :

Potentiels redox E_0 :

	O	S	Se	Te	Po*	Unité
$E_0(M^{6+}/M°)$		0,36				volt (V)
$E_0(M^{4+}/M°)$		0,45	0,74	0,55	-0,77	volt (V)
$E_0(M°/M^{2-})$	1,23	0,14				volt (V)

1) Acides réducteurs : $H^+ / ½H_2$ (0V) :

$Po + 2\ HCl$ —(T amb)→ $PoCl_2 + H_2↗$
$O_2 + 4\ HCl$—(400°C, catal.)→ $2\ H_2O + 2\ Cl_2$

2) Oxygène : $½O_2 / O^{--}$ (+1,23V)

$1/8\ S_8 + O_2$ —(280°C)→ SO_2 -71 kcal/mole
$1/8\ Se_8 + O_2$ —(300°C)→ SeO_2 -56 kcal/mole
$Te + O_2$ —(250°C)→ TeO_2 -78 kcal/mole

3) Acides oxydants
- $½\ O_2 / O^{--}$:

- S, Se : oxydes ou acides oxygénés :
$1/8\ S_8 + 2\ HNO_3$—(à chaud)→ $H_2SO_4 + 2\ NO$

- Te : oxydes et enfin sels :
$Te + 2\ H_2SO_4$ —(450°C)→ $TeO_2 + 2\ SO_2 + 2\ H_2O$
$2\ TeO_2 + H_2SO_4$ ——→ $2\ TeO_2, SO_3 + H_2O$ si T < 250°C

- H_2O / OH^- (-0,83V) :
à chaud formation des oxydes.
$1/8\ Se_8 + 2\ H_2O$—(160°C)→ $SeO_2 + 2\ H_2$

CHAPITRE II : BLOC P

V/ 17 ème colonne : les halogènes

F	Cl	Br	I	At*
Fluor	Chlore	Brome	Iode	Astate

-Importance naturelle : Les halogènes n'existent qu'à l'état combiné, sous forme de sels, à cause de leur très grande réactivité.

- Le chlore, sous forme de chlorure de sodium, composant majeur de la lithosphère :

roche, dans les gisements de sel gemme,
corps dissous en quantité importante dans les océans.

-Le fluor: fluorine (CaF_2), cryolithe ($3NaF$, AlF_3),

-Le brome :bromure de potassium et de magnésium dissous dans l'eau de mer,
-L'iode : iodates en mélange avec les nitrates de sodium du Chili.

-L'astate : teneur totale sur terre très faible. Il résulte de la désintégration naturelle de l'uranium dans ses minerais.

- Importance biologique :

- Le Fluor : protection contre la carie dentaire.

- Le Chlore : équilibre ioniques.

- Le Brome : propriétés sédatives du bromure de potassium.

- L'Iode : antiseptique.

V-1) Enthalpies de gazéification :

	F	Cl	Br	I	At*	Unité
ΔHgaz	1,6	5	7	14		kcal/mole

- F Cl et Br: ΔHgaz faible : structure covalente moléculaire.
- I : ΔHgaz moyenne : structure covalente associée.

- Structures hétérodesmiques : liaisons intermoléculaires faibles, liaisons intramoléculaires fortes.

Les températures de changement d'état augmentent avec Z :

	F	Cl	Br	I	At*	Unité
Tf	-223	-102,4	-7,3	113,7	302	°C
Teb	-187,8	-34	58,8	184,5	334	°C

A température ambiante

- F et Cl sont des gaz.

- Br est liquide.

- I et At sont des solides.

V/2) Propriétés:

- Le fluor et le chlore :

$d\,F_{2\,calc} = 2M/29 = 1{,}31$; $d_m\,(20°C) = 1{,}32$ (M = 19)
$d\,Cl_{2\,calc} = 2M/29 = 2{,}45$; $d_m\,(13°C) = 2{,}47$ (M = 35,5)

-Le brome et l'iode :

$d\,Br_{2\,calc} = 2M/29 = 5{,}51$ coïncide avec $d_m\,(230°C) = 5{,}52$ (M = 80)
$d\,I_{2\,calc} = 2M/29 = 8{,}75$ coïncide avec $d_m\,(250°C) = 8{,}76$ (M = 127)

- L'iode cristallise dans le système cristallin orthorhombique.

$d(I\text{-}I)_{intra\ moléc.} = 2{,}67$ Å contre $d(I\text{-}I)_{inter\ moléc.} = 3{,}54$ Å

V/3) Structure électronique : $ns^2\ np^5$

D.O. – I : anions stables.

D.O. + VII, + V et + I, sauf pour le fluor : états covalents.

	F	Cl	Br	I	At*	Unité
-A.E.	-80	-64	-57	-48		kcal/mole
E.I.	402	300	273	241	220	kcal/mole

V/4) Electronégativité :

	F	Cl	Br	I	At*
χ+VII	x	3,30	-	2,50	-
χ+V	x	3,20	3,00	2,40	-
χ+I	x	3,15	2,85	-	-
χ–I	**4**	3,10	2,75	2,20	2,10

- Le fluor est le plus électronégatif
- L'iode possède une électronégativité proche de 2.
- A l'état solide, les cristaux d'iode ont un éclat métallique, noir brillant (semi-métal).

4-1) -Ionicité des liaisons :

- Avec les métaux :
- F : composés ioniques avec tous les métaux.
- Cl, Br et I : composés ioniques avec les métaux les moins électronégatifs (alcalins). Isomorphisme : MnO_4^- et ClO_4^-.

- Avec les non-métaux :
Composés covalents.

4-2) - Acido-basicité des oxydes :

-Pas d'oxyde de fluor

-Pour les autres éléments, $\delta\chi$ faible : covalence, caractère acide. Anhydrides d'acides.

D.O.	Formule oxyde	Nom	Anhydride	Formule acide	Acidité K(25°C)
+I	Cl_2O		hypochloreux *	[HClO]	$3x10^{-8}$
+I	Br_2O		hypobromeux	[HBrO]	$6x10^{-9}$
+IV	ClO_2		chloreux	[$HClO_2$ + $HClO_3$]	$1,1x10^{-2}$
+IV	BrO_2		bromeux	[$HBrO_2$ + $HBrO_3$]	
+V	I_2O_5		iodique	HIO_3	0,17
+V	Cl_2O_5		chlorique	$HClO_3$	
+VI	Cl_2O_6 [ClO_3]$_2$		de type mixte	$HClO_3$ + $HClO_4$	
+VII	Cl_2O_7		perchlorique	$HClO_4$	10^8

-Le sel de sodium de cet acide, l'hypochlorite de sodium, en solution dans l'eau est l'**eau de Javel**.

4-3) Réactivité : Nécessité de connaître les ΔHatom

	F	Cl	Br	I	At*	Unité
ΔH_{dissoc}	37,8	57,2	45,4	35,6	27,7	kcal/mole
ΔH_{atom}	18,9	28,6	29,8	31,5	-	kcal/mole

-Forte réactivité : ΔH_{atom} moyens et électronégativités χ élevées.

-Non-métaux :
- H_2 : ΔH_{atom} = 52 kcal/mol associé à $\chi(H^{+1})$ = 2,10 donc $\delta\chi$ ↘ qd Z ↗ de F à I.
- L'affinité des halogènes pour l'hydrogène est une caractéristique de cette famille.

$F_2 + H_2$ —(T amb)→ 2HF -64,2 kcal/mol
$Cl_2 + H_2$ —(400°C)→ 2HCl -22,06 kcal/mol
$Br_2 + H_2$ —(400°C)→ 2HBr -8,66 kcal/mol
$I_2 + H_2$ —(500°C)→ 2HI+6,30 kcal/mol

- Cl_2 : ΔH_{atom} = 28,6 kcal/mol associé à $\chi(Cl^{-1})$ = 3,10 => $\delta\chi$ assez faible
même famille

$F_2 + Cl_2$ —(100°C)→ 2ClF Fluorure de chlore -13,3 kcal/mol

$Br_2 + Cl_2$ ⟶ pas de réaction

$I_2 + Cl_2$ —(100°C)→ 2ICl Chlorure d'iode -5,69 kcal/mol

Métaux :

Sels : fluorures, chlorures, bromures et iodures.

D.O. max du métal sauf pour des raisons de stabilité thermique (cas du plomb) ou d'encombrement stérique.

V/5) Potentiels redox et oxydoréduction :

Potentiels redox E_0 :

	F	Cl	Br	I	At*	Unité
$E_0(M^{+7}/M°)$	x	**1,53**	x	x	-	volt (V)
$E_0(M^{+5}/M°)$	x	x	**1,52**	**1,19**	-	volt (V)
$E_0(M°/M^{-1})$	**2,87**	**1,36**	**1,08**	**0,58**	-	volt (V)

- Ac. réducteurs : H^+ / ½H_2 (0V) : aucune action possible.

Dans la réaction : HX + X'_2 ⟶ X_2 + HX' l'halogène le plus électronégatif déplace le moins électronégatif de sa combinaison hydrogénée : réaction de déplacement

- Oxygène : ½O_2 / O^{--} (+1,23V) : seulement avec l'iode avec une faible affinité.

I_2 + 5/2O_2 —(325 °C, 2000 atm)→ I_2O_5 pentoxyde d'iode

Dissociation de l'oxyde à 350°C

- Acides oxydants : toujours avec l'iode seulement : ac. oxygéné.
L'oxyde est un anhydride d'acide : $I_2O_5 + H_2O$ ⟶ HIO_3 acide iodique
Instable (ΔH°f = + 6,2 kcal/mol).

- F, Cl et Br : $X_2 + H_2O$ ⟶ 2 HX + ½ O_2 (à temp. ambiante pour F et à 800 et 1000°C pour Cl et Br)

-Pas de réaction avec l'iode

CHAPITRE II : BLOC P

VI/ 18 ème colonne : les gaz rares ou gaz inertes

He Hélium	**Ne** Néon	**Ar** Argon	**Kr** Krypton	**Xe** Xenon	**Rn*** Radon

- Découverts au XVIII ème siècle

- Raylegh :
après passage de l'air (définition de Lavoisier 20 % oxygène + 80 % azote) sur des pièges à oxygène

$$(Ca + O_2 \rightarrow CaO)$$

et à azote

$$(3Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2)$$

le résidu (mélange de plusieurs gaz différents) n'ayant pas réagi est appelé «argon ».

- Ce sont des gaz assez rares sur Terre, mais l'Hélium est le deuxième composant de l'univers après l'hydrogène.

- Ils sont généralement inertes, à quelques exceptions, dans des conditions très particulières.

- Hélium : découvert dans le spectre solaire par Janssen en 1868.

- Argon, Néon, Krypton, Xénon ont été isolés de l'air (et nommés pour les 3 derniers) en 1898 par Ramsay et Travers.

- Radon : obtenu par désintégration du radium, (Curie, 1898).

VI/1) Propriétés physiques :

Ce sont des isolants thermiques et des non métaux.

1- Enthalpies de gazéification : ΔHgaz :

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn*	Unité
ΔHgaz	0,03	0,5	1,8	2,7	3,8	5,1	kcal/mole

Faibles
- Structure covalente moléculaire

-Températures de changement d'état (fusion et ébullition) très faibles :

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn*	Unité
Tf	-272	-249	-189	-157	-112	-71	°C
Teb	-269	-246	-186	-153	-107	-65	°C

Gaz à température ambiante.

2- Dissociation :

- **Cas de l'Hélium**

- Densité expérimentale : d 20°C = 0,138
- Densité calculée : dHe = 0,14 et dHe_2 = 0,28 (avec PV = nRT, M = 29×d)
  monoatomique

Applications : gaz médicaux et plongée sous-marine profonde.

- He, très léger, utilisé très loin de son point d'ébullition, il peut être considéré comme un gaz parfait, utilisé en tant que vecteur de l'oxygène.

Autres gonflage des ballons (densité << que celle de l'air).

VI-2) **Structure électronique :**

1s^{2}pour He

ns^2 **np**^{6} pour les autres :

couche de valence saturée = stabilité et inertie chimiques.

Rq : grâce aussi à cette inertie chimique, l'hélium est utilisé comme gaz médical et pour le gonflage des ballons.
L'hydrogène, préférable pour la densité et la vitesse de diffusion, est explosif.
L'oxygène pur est dangereux, il doit être dilué avec de l'hélium.

- **Degrés d'oxydation :** D.O. négatif impossible et D.O. positif exceptionnel à cause de l'énergie d'ionisation élevée (couche saturée).

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn*	Unité
E.I.	567	497	363	323	279	248	kcal/mole

VI-3) **Electronégativité et Réactivité :**

- Pas de valeurs d'électronégativité

- Réactivité très faible, seul, le Xénon réagit avec le Fluor :

$2F_2 + Xe$ -(400°C et 6 atm.)→ XeF_4

par analogie

$3F_2 + S$ -(T et P amb)→ SF_6

- Plasma (mélange en pseudo-équilibre d'ions et de molécules) :

Torche de Langmuir : un arc électrique provoque une ionisation maintenue par les collisions entre molécules ou atomes et ions.

On peut ainsi atteindre des températures T > 10 000 K

VI-4) **Oxydo-réduction :**

Pas de potentiel redox E_0, donc aucune réaction d'oxydoréduction possible.